

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279886

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C09D183/06

C09D 5/00

(21)Application number : 10-034189

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1998

(72)Inventor : FURUYA MASAHIRO  
YAMATANI MASAOKI

(30)Priority

Priority number : 09 38487 Priority date : 06.02.1997 Priority country : JP

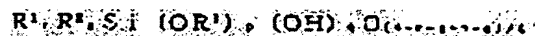
## (54) COATING COMPOSITION, HYDROPHILIC FILM AND ARTICLE COATED WITH HYDROPHILIC FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydrophilic film improved in self-cleanability, weathering resistance, the ability to form a stainproof film, an environmental pollution problem and safety by adding photocatalyst particles to an aqueous dispersion containing a silicone resin and irradiating a film thereof with light including ultraviolet rays to form a hydrophilic film having a specified angle of contact with water.

SOLUTION: The silicone resin used is one having silanol groups, especially desirably one represented by the average compositional formula (R1 is an unsubstituted monovalent hydrocarbon group; R2 is a substituted monovalent hydrocarbon group; R3 is an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group; and m, n, p and q are in the ranges:  $0.3 \leq m \leq 1.8$ ,  $0 \leq n \leq 1.0$ ,  $0 \leq p \leq 2.0$ ,  $0 \leq q \leq 1.7$ ,  $0.3 \leq m+n \leq 1.8$ ,  $0 \leq p+q \leq 3.0$ , and  $0.3 \leq m+n+p+q < 4.0$ ).

This resin is mixed with a radical-polymerizable vinyl monomer, and the mixture is emulsion-polymerized to obtain a composition capable of forming a hydrophilic film upon irradiation with ultraviolet rays and excellent in safety. When the film is irradiated with ultraviolet rays, its angle of contact with water decreases to  $60^\circ$  or below by the action of photocatalyst particles.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279886

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 183/06

5/00

識別記号

F I

C 0 9 D 183/06

5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-34189

(22) 出願日 平成10年(1998) 1 月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-38487

(32) 優先日 平 9 (1997) 2 月 6 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 古屋 昌浩

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物、親水性膜、及び親水性膜を有する被覆物品

(57) 【要約】

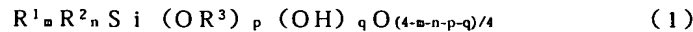
【解決手段】 シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンに光触媒粒子を含有してなり、紫外線を含む光の照射により水に対する接触角が60度以下の親水性膜を形成することを特徴とするコーティング組成物。

【効果】 本発明のコーティング組成物は、塗料或いはコーティング剤の分野において最も要求度の高い脱溶剤化を実現し、しかも塗膜の耐候性、防汚性を兼ね備えたコーティング組成物である。即ち、バインダーに水分散シリコン樹脂含有エマルジョンを用い、光触媒粒子の光触媒反応を利用して塗膜にセルフクリーニング性を付与したものである。更に、光触媒粒子の分散安定性は、有機溶剤中よりも比誘電率が高い水中の方が優れており、光触媒粒子の凝集を防ぐため分散安定性にも優れる。しかも、本発明の水分散エマルジョンは、有機溶剤を実質的に含まないものであり、従来公知のシリコン樹脂含有エマルジョンに比べて、保存安定性が格段に優れており、光触媒粒子との共存に十分耐えられるものである。

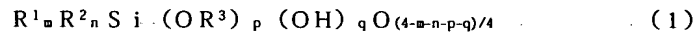
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンに光触媒粒子を含有してなり、紫外線を含む光の照射により水に対する接触角が60度以下の親水性膜を形成することを特徴とするコーティング組成物。

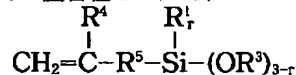
【請求項2】 光触媒粒子が、酸化チタン、酸化セリウム及び酸化亜鉛より選択される1種以上の金属酸化物粒



(式中、 $R^1$ は非置換一価炭化水素基、 $R^2$ は置換一価炭化水素基、 $R^3$ は非置換又は置換一価炭化水素基を示す。 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は、 $0.3 \leq m \leq 1.8$ 、 $0 \leq n \leq 1.0$ 、 $0 \leq p \leq 2.0$ 、 $0 < q \leq 1.7$ 、 $0.3 \leq m+n \leq 1.8$ 、 $0 < p+q \leq 3.0$ 、 $0.3 < m+n+p+q < 4.0$ を満たす数である。)で示される非水溶性のシラノール基含有シリコン樹脂



(式中、 $R^1$ は非置換一価炭化水素基、 $R^2$ は置換一価炭化水素基、 $R^3$ は非置換又は置換一価炭化水素基を示す。 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は、 $0.3 \leq m \leq 1.8$ 、 $0 \leq n \leq 1.0$ 、 $0 \leq p \leq 2.0$ 、 $0 < q \leq 1.7$ 、 $0.3 \leq m+n \leq 1.8$ 、 $0 < p+q \leq 3.0$ 、 $0.3 < m+n+p+q < 4.0$ を満たす数である。)で示される非水溶性のシラノール基含有シリコン樹脂 100重量部、(ii)ラジカル重合性ビニルモノマー



(式中、 $R^4$ は水素原子又はメチル基、 $R^5$ は二価の有機基、 $r$ は0、1又は2を示し、 $R^4$ 及び $R^5$ は上記と同様の意味を示す。)で示されるビニル重合性官能基含有加水分解性シランを0.01~10モル%含有するものである請求項5記載の組成物。

【請求項7】 シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンが、沸点が100℃未満の低沸点有機溶剤及び芳香族有機溶剤を実質的に含有しない、上記平均組成式

(1)の非水溶性シラノール基含有シリコン樹脂とラジカル重合性ビニルモノマーとの混合溶液を乳化重合することによって得られたものである請求項5又は6記載の組成物。

【請求項8】 シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンが、(a)加水分解性シラン化合物を水中で加水分解し、縮合重合して上記平均組成式(1)の非水溶性シラノール基含有シリコン樹脂を含む反応混合物を得る工程、(b)この反応混合物から加水分解副生物を除去し、実質的に上記式(1)のシラノール基含有シリコン樹脂と水とのみにする工程、(c)上記シラノール基含有シリコン樹脂と水とからなる系にラジカル重合性ビニルモノマーを添加し、上記シリコン樹脂をこのラジカル重合性ビニルモノマーに溶解させ、水層を除去してシリコン樹脂含有ラジカル重合性ビニルモノマー溶液を得る工程、(d)このシリコン樹脂含有ラジカル重合性ビニルモノマー溶液を界面活性剤の存在下で乳

子を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 光触媒粒子の含有量がシリコン樹脂100重量部に対し50~200重量部である請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 シリコン樹脂が、下記平均組成式(1)

(式中、 $p+q < 4.0$ を満たす数である。)で示される非水溶性のシラノール基含有シリコン樹脂である請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンが、(i)下記平均組成式(1)

10~1,000重量部を主成分として得られた、実質的に沸点が100℃未満の低沸点有機溶剤及び芳香族有機溶剤を含まない乳化重合物のエマルジョンである請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】 ラジカル重合性ビニルモノマーが、下記一般式(2)

【化1】

(2)

化重合する工程を含む方法によって得られたものである請求項7記載の組成物。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項記載のコーティング組成物によって形成され、紫外線を含む光によって照射されて、膜表面の水に対する接触角が60度以下である親水性膜。

【請求項10】 請求項9記載の親水性膜で被覆された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築物、構造物など、大気中に直接暴露される物品の表面保護に有効に用いられ、防汚性に優れた親水性膜を形成し得るコーティング組成物、この組成物による親水性膜、及びこの親水性膜で被覆された物品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に、大気中に直接暴露される建造物等に用いられる屋外用塗料には、耐食性、耐候性に優れたシリコン樹脂やフッ素樹脂が使用されている。これらの樹脂は酸性雨や長期間の太陽光照射による塗膜の劣化が少ない。また、これらの塗料は、一般的に防汚性にも優れていると考えられていたが、長期間の耐候性試験を実施すると、大気中の埃、砂塵、鉄粉及び酸性雨等の影響で塗膜表面に徐々に汚染物質が付着し、塗膜外観が悪くなることが明ら

かとなり、防汚性は十分ではないことが判明した。

【0003】これを改良するために塗膜に防汚性を付与する方法として、シラノール基の前駆体であるアルキルシリケートを塗料に添加し、塗膜表面を親水性とし、雨水により汚染物質を洗い流す、セルフクリーニング効果を利用する方法が知られている。この方法によれば、汚染物質の吸着を一時的に防止することができるが、耐水性が劣るため親水性付与物質が容易に流出したり、汚染物質が塗膜表面に固着するなどして、その効果を長期間持続させることは不可能である。このように従来の塗膜表面を親水化することにより汚れ付着を防止する技術は、その耐久性、持続性に欠点があった。

【0004】一方、最近、塗膜に親水性を付与する方法として、酸化チタンに代表される光触媒粒子を添加する方法が見出された（国際出願WO96/29375）。これは光触媒を含有した塗膜に紫外線を含む光を照射すると、表面の水接触角が10度以下の親水性となるものである。これは光を受けた光触媒粒子の表面で電子と正孔が発生し、そこで空気中の酸素、水が酸化、還元され、活性なラジカル種を生成し、これがバインダーのシリコーン樹脂を一部分解し、表面に親水性のシラノール基を形成し、そこに空気中の水分が吸着することにより親水化するシステムと考えられている。付着した有機汚染物質は、雨水によりセルフクリーニングされ、表面に固着する汚染成分も発生するラジカル種により完全に酸化分解されるため、親水性を維持することができる。また、酸化チタン等の光触媒粒子の表面には水酸基が豊富に存在しており、バインダー樹脂と強力に結合しているために、膜からの流出もなく、防汚性を半永久的に持続させることが可能である。

【0005】光触媒によるラジカル種の発生の例としては、酸化チタンを白色顔料として使用した塗膜の、太陽光による分解劣化（チョーキング）が知られている。一般に顔料級酸化チタンの表面は、シリカやアルミナ等の金属酸化物で被覆されているためラジカル種の発生はかなり防止されているが完全ではない。塗膜の長期暴露試験で顔料の周辺から樹脂が浸食されてくるのは、わずかに発生するラジカル種が樹脂を分解するためである。従って、親水化可能な光触媒含有塗膜のバインダー樹脂は、チョーキングを起こしにくいものであり、かつ塗膜表面の最表層のみ、わずかにラジカル種の攻撃を受けて樹脂が分解し、親水化するものでなくてはならない。このような樹脂としてはシリコーン樹脂や変性シリコーン樹脂が適する。

【0006】塗料及びコーティング剤に使用されるバインダーのシリコーン樹脂は、一般に有機溶剤で希釈されている。上記国際出願WO96/29375記載の光触媒含有コーティング組成物においても、シリコーン樹脂を溶解させるため、必ず有機溶剤を含有している。しかしながら、近年、有機溶剤による環境汚染、塗作業時

の人体への有毒性、火災・爆発の危険性等の問題から、有機溶剤は含まない水系塗料の需要が高まっている。

【0007】水系シリコーン樹脂塗料を設計する場合、水に可溶なシリコーン樹脂を使用する方法と非水溶性のシリコーン樹脂を水に分散させたエマルジョンの形態で使用方法が考えられる。水溶性シリコーン樹脂は、親水性官能基を有するシラン化合物を原料とすることで合成することができるが、これらの樹脂を用いた塗膜はいずれも耐水性が悪く、膜硬度、耐候性等も不十分である。それに対し、シリコーン樹脂エマルジョン塗料は樹脂内に親水基を含有する必要はなく、耐水性にも優れるため水系塗料に適している。

【0008】シリコーン樹脂を含有した水系エマルジョンの製造方法は、大別すると以下の6つが提案されている。

①アルコキシシラン化合物或いはその部分加水分解・縮合物を各種界面活性剤を用いて乳化し、水性エマルジョンとする方法（特開昭58-213046号、特開昭62-197369号、特開平3-115485号、特開平3-200793号公報）。このエマルジョンに、更に重合性ビニルモノマーを乳化重合したエマルジョンを混合した系も知られている（特開平6-344665号公報）。

②無溶剤で固形のシリコーンレジンと、鎖状のシリコーン化合物と共に、強制的に機械粉碎・分散させた水性エマルジョンとする方法（特開平7-247434号公報）。

③界面活性剤を使用せずにアルコキシシランを水中で加水分解して得られる水溶性ポリマーの存在下、ラジカル重合可能なビニルモノマーを乳化重合する方法（特開平8-60098号公報）。

④ビニル重合性アルコキシシランを含有するアルコキシシラン混合物を加水分解・縮合することにより、固形のシリコーン樹脂を含む水性エマルジョンとし、更にラジカル重合性ビニルモノマーを加え、乳化重合することにより、グラフト共重合体微粒子（固形）エマルジョンを得る方法（特開平5-209149号、特開平7-196750号公報）。

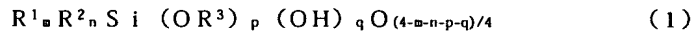
⑤ラジカル重合性官能基を乳化重合したエマルジョンにアルコキシシランを添加し、加水分解・縮合させ、エマルジョン粒子中にシリコーン樹脂を導入する方法（特開平3-45628号、特開平8-3409号公報）。

⑥ビニル重合性官能基含有アルコキシシランを、ラジカル重合性ビニルモノマーと共に乳化重合し、エマルジョンを作成する方法（特開昭61-9463号、特開平8-27347号公報）。

【0009】上記の公知な製造方法により調製されるシリコーン樹脂エマルジョンを含むコーティング剤及び塗料は、比較的耐候性に優れた塗膜を形成することが可能である。しかし、一般的なシリコーン樹脂塗膜と同様、

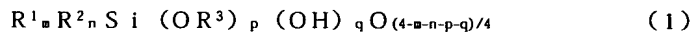
長期の屋外暴露による埃、スス等の汚れは付着しやすく、防汚性の付与が強く求められている。

【0010】本発明の目的は、屋外建築物、構造物へ塗布される外壁用塗料、コーティング剤などの分野において、紫外線を含む光の照射により表面が親水化し、セルフクリーニング性に優れた高耐候性、防汚性塗膜を形成し、さらに環境汚染、及び安全な作業環境の確保の観点から実質的に有機溶剤を含有しない水分散エマルジョンのコーティング組成物、この組成物による親水性膜及び



(式中、 $R^1$ は非置換一価炭化水素基、 $R^2$ は置換一価炭化水素基、 $R^3$ は非置換又は置換一価炭化水素基を示す。 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は、 $0.3 \leq m \leq 1.8$ 、 $0 \leq n \leq 1.0$ 、 $0 \leq p \leq 2.0$ 、 $0 < q \leq 1.7$ 、 $0.3 \leq m+n \leq 1.8$ 、 $0 < p+q \leq 3.0$ 、 $0.3 < m+n+p+q < 4.0$ を満たす数である。)で示されるものが好適であり、この式(1)のシリコン樹脂をラジカル重合性ビニルモノマー、特に下記一般式(2)で示されるビニル重合性官能基含有加水分解性シランを含むラジカル重合性ビニルモノマーと混合した溶液を乳化重合することによって得られたものが、紫外線の照射により半永久的に親水性を維持し、より高い耐候性、防汚性を持つ親水性膜を形成し得、しかも安定性に優れ、塗作業時の安全性にも優れたコーティング組成物が得られることを知見した。

【0013】即ち、この組成物が形成する膜の内部では、シリコン樹脂が反応性基を持つ場合、室温或いは加熱下においてシリコン樹脂に含有される反応性基が架橋反応することにより硬化が起こり、強固な被膜となる。光触媒粒子は膜内に分散しており、粒子が金属酸化



(式中、 $R^1$ は非置換一価炭化水素基、 $R^2$ は置換一価炭化水素基、 $R^3$ は非置換又は置換一価炭化水素基を示す。 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は、 $0.3 \leq m \leq 1.8$ 、 $0 \leq n \leq 1.0$ 、 $0 \leq p \leq 2.0$ 、 $0 < q \leq 1.7$ 、 $0.3 \leq m+n \leq 1.8$ 、 $0 < p+q \leq 3.0$ 、 $0.3 < m+n+p+q < 4.0$ を満たす数である。)で示される非水溶性のシラノール基含有シリコン樹脂である上記組成物、(5)シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンが、(i)上記平均組成式(1)で示される非水溶性のシラノール基含有シリコン樹脂

100重量部、

(ii)ラジカル重合性ビニルモノマー 10~1,000重量部を主成分として得られた、実質的に沸点が100℃未満の低沸点有機溶剤及び芳香族有機溶剤を含まない乳化重合物のエマルジョンである上記組成物、(6)ラジカル重合性ビニルモノマーが、下記一般式(2)で示されるビニル重合性官能基含有加水分解性シランを0.01~10モル%含有するものである上記組成物、(7)シリコン樹脂を含有する水分散エマ

その被覆物品を提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、シリコン樹脂を主成分とした水分散エマルジョンと、表面親水化を発現する光触媒粒子とを含有する組成物が目的を満たすものであることを見出した。

【0012】この場合、シリコン樹脂としては、シラノール基を有するもの、特に下記平均組成式(1)

(1)

物である場合、粒子表面の水酸基とシリコン樹脂に含有されるシラノール基の間で化学結合が生じ、光触媒粒子は膜上及び膜内部に固定化される。

【0014】この塗膜に紫外線を含む光が照射されると、光触媒粒子の酸化作用により表面の水に対する接触角が低下し、60度以下となる。更に継続して太陽光を受け続けると、光照射量の増加に伴い接触角は減少していき、接触角10度以下にもなり得ることを知見したものである。

【0015】従って、本発明は、(1)シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンに光触媒粒子を含有してなり、紫外線を含む光の照射により水に対する接触角が60度以下の親水性膜を形成することを特徴とするコーティング組成物、(2)光触媒粒子が、酸化チタン、酸化セリウム及び酸化亜鉛より選択される1種以上の金属酸化物粒子を含有する上記組成物、(3)光触媒粒子の含有量がシリコン樹脂100重量部に対し50~200重量部である上記組成物、(4)シリコン樹脂が、下記平均組成式(1)

(1)

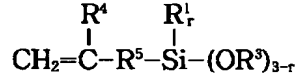
ルジョンが、沸点が100℃未満の低沸点有機溶剤及び芳香族有機溶剤を実質的に含有しない、上記平均組成式

(1)の非水溶性シラノール基含有シリコン樹脂とラジカル重合性ビニルモノマーとの混合溶液を乳化重合することによって得られたものである上記組成物、(8)シリコン樹脂を含有する水分散エマルジョンが、

(a)加水分解性シラン化合物を水中で加水分解し、縮合重合して上記平均組成式(1)の非水溶性シラノール基含有シリコン樹脂を含む反応混合物を得る工程、

(b)この反応混合物から加水分解副生物を除去し、実質的に上記式(1)のシラノール基含有シリコン樹脂と水とのみにする工程、(c)上記シラノール基含有シリコン樹脂と水とからなる系にラジカル重合性ビニルモノマーを添加し、上記シリコン樹脂をこのラジカル重合性ビニルモノマーに溶解させ、水層を除去してシリコン樹脂含有ラジカル重合性ビニルモノマー溶液を得る工程、(d)このシリコン樹脂含有ラジカル重合性ビニルモノマー溶液を界面活性剤の存在下で乳化重合する工程を含む方法によって得られたものである上記組成

物、(9) 上記コーティング組成物によって形成され、紫外線を含む光によって照射されて、膜表面の水に対する接触角が60度以下である親水性膜、(10) 上記親



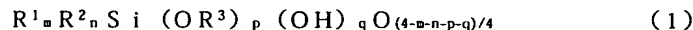
(式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>5</sup>は二価の有機基、rは0、1又は2を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は上記と同様の意味を示す。)

【0017】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のコーティング組成物を構成するシリコーン樹脂を含有する水分散エマルジョンは、例えば上述した①～⑥の方法で得られたものを使用することができ、これらの公知な方法で製造されたエマルジョンに光触媒粒子を添加し、分散させたものが使用できる。この組成物を塗布、硬化させた塗膜は、紫外線を含む光を受け、接触角60度以下に親水化し、優れた防汚性を発現する。

【0018】しかし、これらのエマルジョンにおいては、エマルジョン自体の経時変化、あるいはエマルジョンと光触媒粒子を混合した組成物の経時変化が問題となる場合がある。

【0019】例えば、エマルジョン製造法の①、あるいは③～⑥の方法では、添加するシラン化合物のアルコキシ基が水と直接接合するため一部加水分解が起こり、必ずアルコールが副生するためエマルジョンの安定性が低下し、樹脂の高分子量化も起こる。従って、これらの方法で製造したエマルジョンの保存安定性を保つのは難しく、特にシリコーン成分の含有量を増やすと保存安定性は更に低下する。また②は、アルコールの生成が起こらない利点はあるが、機械的に分散させているため小粒径化は難しく、エマルジョンの安定性は乏しい。従って、従来公知の方法では、有機溶剤を実質的に含まず、シリコーン樹脂含有量の高い、分散安定なシリコーン樹脂エマルジョンを製造することは困難な場合もあり、工夫を要する。

【0020】更にエマルジョンと光触媒粒子とが共存した組成物の場合、光触媒粒子の分散安定性とも両立させることが望まれる。光触媒粒子は表面電荷の静電的反発によって液体中に分散しており、比誘電率の小さい有機溶剤が副生してくると凝集しやすくなるため、アルコー



(式中、R<sup>1</sup>は非置換一価炭化水素基、R<sup>2</sup>は置換一価炭化水素基、R<sup>3</sup>は非置換又は置換一価炭化水素基を示す。m、n、p、qは、0.3 ≤ m ≤ 1.8、0 ≤ n ≤ 1.0、0 ≤ p ≤ 2.0、0 < q ≤ 1.7、0.3 ≤ m + n ≤ 1.8、0 < p + q ≤ 3.0、0.3 < m + n + p + q < 4.0を満す数である。)

【0026】ここで、R<sup>1</sup>の非置換一価炭化水素基としては、炭素数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-

水性膜で被覆された物品を提供する。

【0016】

【化2】

(2)

ルの生成が少ない方がよい。光触媒粒子の分散性を保つために、場合によって組成物のpHを強酸性から強アルカリ性までの幅広い範囲で調節する必要があり、このような過酷な条件でもエマルジョンの安定性が保持できることが要求される。

【0021】このような高安定なエマルジョンの製造方法としては、以下のような方法が最適である。

【0022】即ち、加水分解性シランを加水分解・縮合させ、シリコーン樹脂を製造する工程、このシリコーン樹脂とラジカル重合性ビニルモノマーを混合し、実質的に有機溶剤を含まないモノマー溶液を水中で乳化重合する工程からなるエマルジョンの製造方法である。より好ましくは、(a)加水分解性シラン化合物を水中で加水分解し、縮合重合して平均組成式(1)の非水溶性シラノール基含有シリコーン樹脂を含む反応混合物を得る工程、(b)この反応混合物から加水分解副生物を除去し、実質的に式(1)のシラノール基含有シリコーン樹脂と水とのみにする工程、(c)上記シラノール基含有シリコーン樹脂と水とからなる系にラジカル重合性ビニルモノマーを添加し、上記シリコーン樹脂をこのラジカル重合性ビニルモノマーに溶解させ、水層を除去してシリコーン樹脂含有ラジカル重合性ビニルモノマー溶液を得る工程、(d)このシリコーン樹脂含有ラジカル重合性ビニルモノマー溶液を界面活性剤の存在下で乳化重合する工程を含むシリコーン樹脂を含有する水分散エマルジョンの製造方法である。

【0023】以下にこのエマルジョンを構成するシリコーン樹脂及びこのシリコーン樹脂を含むエマルジョンの製造方法について詳細に述べる。

【0024】まず、本発明に用いるシリコーン樹脂としては、シラノール基を有するものが好ましく、特に下記平均組成式(1)で示されるものが好適に用いられる。

【0025】

ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、5-ヘキセニル基、9-デセニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基などを具体例として示すことができる。この中でも、メチル基、プロピル基、ヘキシル基、フェニル基が好ましい。特に耐候性を要求される場合にはメチル基が好ましく、被膜の親水化速度を速める場合は長鎖アルキル基を使用するのが好ましく、塗膜に可撓性を付与する場合にはフェニル基を適用するのがよ

い。

【0027】 $R^2$ の置換一価炭化水素基としては、上記炭素数1～10の非置換一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部を置換基で置換したもので、置換基としては、(1)フッ素、塩素などのハロゲン原子、(2)グリシジロキシ基、エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ官能基、(3)メタクリル基、アクリル基などの(メタ)アクリル官能基、(4)アミノ基、アミノエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジブチルアミノ基などのアミノ官能基、(5)メルカプト基、テトラスフィド基などの含硫黄官能基、(6)(ポリオキシアルキレン)アルキルエーテル基などのアルキルエーテル基、(7)カルボキシル基、スルフォニル基などのアニオン性基、(8)第四級アンモニウム塩構造含有基などが適用可能であるが、特に反応性基として(2)、(3)のものが好ましい。この置換された一価炭化水素基の具体例としては、トリフルオロプロピル基、パーフルオロブチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基、3-クロロプロピル基、2-(クロロメチルフェニル)エチル基、3-グリシジロキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(メタ)アクリロキシプロピル基、(メタ)アクリロキシメチル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、3-(N-フェニルアミノ)プロピル基、3-ジブチルアミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、ポリオキシエチレンオキシプロピル基、3-ヒドロキシカルボニルプロピル基、3-トリブチルアンモニウムプロピル基などを挙げることができる。基材との密着性を向上させる場合には、エポキシ、アミノ、メルカプト官能基などを適用するのがよい。ビニル重合体との共重合を目指す場合、ラジカル重合性の(メタ)アクリル官能基、あるいは連鎖移動剤としての機能を有するメルカプト官能基を使用するのが好ましい。また、ビニル重合体とシロキサン結合以外の結合で架橋を試みる場合、ビニル重合体に含有される有機官能基と反応可能な官能基を導入しておけばよく、例えばエポキシ基とヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基などの反応、アミノ基と酸無水物基との反応などを挙げることができる。

【0028】 $OR^3$ 基は加水分解性基を表し、 $R^3$ は炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、アリール基などの非置換一価炭化水素基やアルコキシアルキル基等のアルコキシ置換一価炭化水素基を挙げることができる。加水分解性基 $OR^3$ の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、イソプロペノキシ基、フェノキシ基などを挙げることができる。加水分解性・縮合反応性、エマルジョン中での安定性からメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基を用いるのがよい。

【0029】非置換炭化水素基数 $m$ 、置換炭化水素基数

$n$ は、 $0.3 \leq m \leq 1.8$ 、 $0 \leq n \leq 1.0$ 、 $0.3 \leq m+n \leq 1.8$ 、加水分解性基数 $p$ 、シラノール基数 $q$ は、 $0 \leq p \leq 2.0$ 、 $0 < q \leq 1.7$ 、 $0 < p+q \leq 3.0$ である。 $m$ が0.3未満では、無官能有機基 $R^1$ の含有率が低く、被膜が硬くなりすぎ、硬化被膜にクラックが発生しやすいため好ましくない。 $m$ が1.8を超えると、鎖状単位が多くなる結果、硬化被膜がゴム性を帯び、耐擦傷性が不足するため好ましくない。より好ましくは、 $m$ が0.5～1.5の範囲を満たすのがよい。 $n$ が1.0を超えると、嵩高い有機官能基 $R^2$ の含有率が多くなるため、硬度を維持するのが難しく、耐候性も低下するため好ましくない。 $n$ は0～1.0であるが、好ましくは0.05～0.8であり、前述した有機官能基 $R^2$ による機能の付与が不要ならば、この有機官能基 $R^2$ は含有されなくてもよい。また、 $m+n$ は0.3～1.8、好ましくは0.5～1.5であり、設定されている $m+n$ の最適範囲も $m$ の説明理由と同様である。シラノール基は必須成分であるが、シラノール基の含有量 $q$ が1.7を超えると、シリコーン樹脂が不安定となるため好ましくない。保存安定性が良好で、同時に高い硬化性を確保するためには、 $q$ のより好ましい範囲は0.001～1.5であり、更に好ましくは0.05～0.8の範囲を満たしているのがよい。シラノール基以外に架橋可能な加水分解性基 $OR^3$ が存在してもよいが、その存在量 $p$ は $0 \leq p \leq 2.0$ 、好ましくは $0 \leq p \leq 1.0$ である。この範囲を超えると、水中で加水分解し易く、系内に有機溶剤であるアルコールが副生するため、好ましくない。また、架橋可能な置換基の総数を表す $p+q$ は、 $0 < p+q \leq 3.0$ 、好ましくは $0 < p+q \leq 1.0$ の範囲を満たしている必要があり、0であったり硬化せず、3.0を超えると分子が小さくなり、水溶性に優れるようになるため、好ましくない。また、 $0.3 < m+n+p+q < 4.0$ である。

【0030】本発明に適用可能なシリコーン樹脂は、上記条件を満たしていると同時に、シラノール基を含有し、単独では水に溶解しないことが必要である。水に溶解すると、ホモキサーでのエマルジョン化工程、あるいは乳化重合工程でシリコーンが粒子中に完全に取込まれないため好ましくない。従って、上記条件を満たしていれば、シリコーン樹脂はいかなる方法で製造してもよいが、下記方法が好適に採用される。

【0031】即ち、上記式(1)のシリコーン樹脂としては、1～4官能性シラン化合物(加水分解性シラン)を加水分解・縮合させることにより得ることができる。原料となる加水分解性シランを以下に列挙すると、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリクロルシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -ヘキ



シルトリクロルシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリクロルヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、及びこれらの部分加水分解物などが挙げられる。操作性、副生物の留去のし易さから、メトキシシラン或いはエトキシシランを使用するのがより好ましい。使用可能なシラン化合物はこれに限定されるものではない。これらのシラン化合物及びその部分加水分解物の1種又は2種以上の混合物を使用してもよい。

【0032】上記加水分解性シラン化合物を加水分解して上記式(1)のシリコーン樹脂を得る方法としては、以下の2方法が挙げられる。

【0033】第1の方法は、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、オクタンなどの炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系化合物、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル系化合物、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノールなどのアルコール類から選ばれる有機溶剤中で加水分解する方法である。この方法の場合、出来上がった単独では水に溶解しないシリコーン樹脂から、有害な有機溶剤を

常圧或いは減圧下で除く必要がある。単純に、有機溶剤を除去し、粘稠な液体或いは固体化してもよいし、あるいは次工程で使用する高沸点のラジカル重合性ビニルモノマーを添加し、その共存下に低沸点の有機溶剤を留去して、有機溶剤を含まない溶液として取り出してもよい。

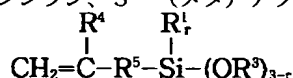
【0034】第2の方法は、水中でクロルシラン以外の加水分解性シラン化合物を加水分解する方法である。有機溶剤を除去するためと同時に水に溶解しないレベルまでシリコーン樹脂を成長させるために、加水分解した後、常圧或いは減圧下、加熱し有機溶剤を留去する。この際、通常水の一部も除去される。そうすることにより、有機溶剤を含有せず、水に不溶で、水中に分散或いは水中から分離・沈降したシラノール基を多量に含有するシリコーン樹脂が得られる。このシリコーン樹脂を水中から分離した後、ラジカル重合性ビニルモノマーを添加し、その溶液としてもよいし、あるいはシリコーン樹脂を含有する水溶液にラジカル重合性ビニルモノマーを添加し、シリコーン樹脂を含有するビニルモノマー溶液として分離してもよい。

【0035】加水分解を実施するに際し、加水分解触媒を使用してもよい。加水分解触媒としては、従来公知の触媒を使用することができ、その水溶液がpH=2~7の酸性を示すものを使用するのがよい。特に酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、酸性或いは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂などの固体酸などが好ましい。例としてはフッ化水素、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸に代表される有機酸、メチルスルホン酸、表面にスルホン酸基又はカルボン酸基を有するカチオン交換樹脂などが挙げられる。加水分解触媒の量はケイ素原子上の加水分解性基1モルに対して0.001~10モル%の範囲内であることが好ましい。

【0036】これらのシリコーン樹脂は、第2成分であるラジカル重合性ビニルモノマーと混合され、この混合物を水中で乳化重合することによりエマルジョンを製造する。ラジカル重合性ビニルモノマーとしては、ラジカル重合が可能なものであれば以下に示す従来公知のものをすべて適用することができる。

(a) アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル又はシクロヘキシルエステルなどの(メタ)アクリル酸エステル、(b) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基又はその無水物含有ビニルモノマー、(c) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有ビニルモノマー、(d) (メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン

(メタ) アクリルアミドなどのアミド基含有ビニルモノマー、(e) ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレートなどのアミノ基含有ビニルモノマー、(f) メトキシエチル(メタ) アクリレート、ブトキシエチル(メタ) アクリレートなどのアルコキシ基含有ビニルモノマー、(g) グリシジル(メタ) アクリレート、グリシジリアルエーテルなどのグリシジル基含有ビニルモノマー、(h) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー、(i) スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー、(j) (メタ) アクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニルモノマー、(k) 塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニルモノマー、(l) ジビニルベンゼン、アリル(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレートなどの1分子中にラジカル重合性不飽和基を2個以上含有するビニルモノマー、(m) エチレンオキサイド基の数が1~100個の(ポリ) オキシエチレンモノ(メタ) アクリレートなどの(ポリ) オキシエチレン鎖含有ビニルモノマー、(n) 片末端に(メタ) アクリロキシプロピル基を含有するジメチルポリシロキサン、片末端にスチリル基或いは $\alpha$ -メチルスチリル基を含有するジメチルポリシロキサンなどの片末端にラジカル重合性官能基を有し、シロキサン単位が1~200個のジオルガノポリシロキサン、(o) ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリロキ



【0040】式中、 $R^4$ は水素原子又はメチル基、 $R^5$ は炭素数1~10の酸素原子、-COO-基などを介在してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレン基等の二価の有機基、 $r$ は0、1又は2を示し、 $R^1$ 及び $R^3$ は上記と同様の意味を示す。

【0041】上記式(2)のビニル重合性官能基含有加水分解性シランの含有量は、ラジカル重合性ビニルモノマー全体の0.01~10モル%、特に0.1~5モル%が好ましい。少なすぎると耐溶剤性、耐薬品性の発現が不十分となり、多すぎると高架橋しすぎて、被膜にクラックが発生したりするため不適当となる場合がある。

【0042】表面に潤滑性を付与したい場合には、

(n)に例示されている片末端にラジカル重合性官能基を有するジオルガノポリシロキサンを共重合するのがよい。

【0043】また、第1成分のシリコーン樹脂100重

シプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン、3-(4-ビニルフェニル) プロピルトリメトキシシラン、4-ビニルフェニルメチルトリメトキシシランなどのラジカル重合性官能基を含有するシラン化合物等を具体例として例示することができる。これらの中で、炭素数1~18のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステルが好ましい。その含有量は1~100モル%であることが好ましい。1モル%未満の含有量では、耐薬品性などの特性が得られず、好ましくない。更に好ましくは30~99モル%の範囲を満たすのが好ましい。

【0037】硬化被膜に耐溶剤性又は耐薬品性などの特性を付与する場合には、架橋可能な官能基を含有するラジカル重合性ビニルモノマーを共重合させるのがよく、特に縮合反応によりシロキサン結合を形成できる(o)に示されるラジカル重合性官能基を含有するシラン化合物、及びカルボン酸/エポキシ基の開環反応による架橋が期待できるエポキシ官能基を有する(g)に分類されるグリシジル(メタ) アクリレート、グリシジリアルエーテルなどのグリシジル基含有ビニルモノマーが好適であり、本系では他方に使用する樹脂がシラノール基を含有するシリコーン樹脂であるので、シラン化合物の方がより一層適している。

【0038】この場合、このシラン化合物としては、特に下記一般式(2)で示されるビニル重合性官能基含有加水分解性シランが使用される。

【0039】

【化3】

(2)

量部に対して、このラジカル重合性ビニルモノマーは10~1,000重量部の範囲で使用するのが好ましい。10重量部未満では、造膜性及び耐薬品性が不十分となるため好ましくなく、1,000重量部を超過すると光触媒粒子による酸化劣化のため、耐候性及び耐水性が不足するため適当ではない。更に好ましくは、このラジカル重合性ビニルモノマーを30~300重量部の範囲で使用するのがよい。

【0044】本発明の水分散エマルジョンは、シリコーン樹脂とラジカル重合性ビニルモノマーの乳化重合物からなるものが好ましいが、本発明のエマルジョンは実質的に沸点が100℃未満の低沸点有機溶剤及び芳香族有機溶剤を含有しないものが好ましい。この場合、これらの有機溶剤には、従来公知の溶剤類はすべて含まれ、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブタノール、ヘキサノール、シク

ロヘキサノール、フェノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、乳酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル酢酸エステルなどのエチレングリコール誘導体、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートなどのプロピレングリコール誘導体、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミドなどを具体的に例示することができるが、これらの溶剤は、環境汚染を引き起こしたり、人体に有害であったり、エマルジョンの安定性を損なったり、塗布後均一な被膜の形成に支障を来すため、これらの溶剤は本質的には含有されないのが好ましい。

【0045】しかしながら、前述したように、[シリコーン樹脂+アクリル樹脂]の複合エマルジョンにおいて、これまで知られていた方法では実質的に溶剤を含有しないエマルジョンの形成は不可能であった。その原因は、分子末端に反応活性に富むシラノール基を含有するシリコーン樹脂が、低分子量体では水中に可溶であるが、有機溶剤が存在しないと不安定で著しく経時変化したり、逆に高分子量体ではかなり安定になるが、水に不溶となり、しかも有機溶剤が存在しないと固形化する傾向にあり、エマルジョン化が難しくなるためである。

【0046】そのため、前述したように低沸点有機溶剤やトルエン等の芳香族有機溶剤を併用したり、アルコキシシラン化合物或いはその部分加水分解物を原料として使用しているのがこれまでの例である。本発明では、乳化重合を実施する以前に、単独では水に不溶なレベルまで重縮合させたシリコーン樹脂の溶液から、加水分解性シラン化合物を加水分解する際、副生するアルコールなどを含めた低沸点有機溶剤、トルエン等の芳香族有機溶剤を可能な限り除去し、更にラジカル重合性ビニルモノマーの溶液に変換したものを乳化重合に供することにより、実質的に上述したような有機溶剤を含有しないエマルジョンが得られる。従って、本発明のエマルジョン中には、除去不可能な微量の有機溶剤が含有される可能性があるが、上記問題点を回避するためには、上記有機溶剤量は第1成分と第2成分の合計に対して5重量%以下にしなければならない。更に好ましくは2重量%以下である。このエマルジョンは、環境に優しく、実質的にアルコールを含有しないため、エマルジョンの安定性も良好である。

【0047】この場合、本発明においては、水に可溶又は水と均一分散可能な沸点が100℃以上の被膜形成助剤を配合することができる。この被膜形成助剤は大部分

の水分が気化した後も被膜中に残存し、完全硬化するまで被膜に流動性を付与することにより気化時に荒れた被膜の修復を行い、特に被膜に均一性を付与するものである。良好な被膜を得るためには、非反応性の被膜形成助剤は最終的には硬化被膜から消失することが必要であり、エステル交換反応によりケイ素原子と結合する可能性のある水酸基は含まないことが好ましい。そのため、被膜形成助剤は100℃以上、好ましくは100～250℃、特に100～200℃の沸点の有機溶剤であることが好ましい。沸点が高すぎると被膜中に残存しやすくなる可能性がある。具体的には、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソペンチルアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メチル-3-メトキシブタノール等のアルコール類、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、2-ブトキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート等のエチレングリコール誘導体、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-メチルエチルアセタート、1-エトキシ-2-メチルエチルアセタート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のプロピレングリコール誘導体、3-メトキシブチルアセタート等のブチレングリコール誘導体、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ジブチルフタレート等のエステル類等を例示することができる。特に、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、1-エトキシ-2-メチルエチルアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のアルキレングリコール誘導体がレベリング性の点から好ましい。これらの有機溶剤は、メタノールやエタノール等の低沸点アルコール類と比較して水溶性に劣るため、エマルジョンの安定性を損なわず、均一な被膜の形成にのみ寄与する。また、トルエンやキシレンのように沸点が100℃以上であっても、水に均一分散しないようなものは、本発明の効果を奏せず、かえって悪影響を与えることがある。この被膜形成助剤は、乳化重合前のビニルモノマー溶液に添加してもよいし、乳化重合後のエマルジョンに添加してもその作用は変わらない。

【0048】上記被膜形成助剤の添加量は、シリコーン樹脂100重量部に対して0～20重量部、特に1～1

5重量部とすることが好ましい。20重量部を超えて添加すると、硬化終了後も被膜中に残存する被膜形成助剤の量が多くなるため、被膜の特性が不十分なものとなることがある。

【0049】次に、乳化重合に使用する界面活性剤について述べる。界面活性剤としては、従来公知のノニオン系、カチオン系、アニオン系各種界面活性剤、及びラジカル重合可能な官能基を含有する反応性乳化剤が適用可能である。更に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステルなどのノニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤、アルキル又はアルキルアリル硫酸塩、アルキル又はアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩などのアニオン系界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型などの両性イオン型界面活性剤、特開平8-27347号公報中に記されている分子中にスルホン酸塩、ポリオキシエチレン鎖、第4級アンモニウム塩などの親水性基を含有するラジカル重合可能な(メタ)アクリレート、スチレン、マレイン酸エステル化合物などの誘導体を含む各種反応性界面活性剤を示すことができる。

【0050】これらの界面活性剤は1種又は2種以上を使用してもよい。界面活性剤は、エマルジョン中の樹脂固形分の0.5~15重量%使用するのが好ましく、特に1~10重量%使用するのがよい。

【0051】上記乳化重合にはラジカル重合開始剤を使用することができる。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素水、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、2,2'-アゾビス(2-N-ベンジルアミジノ)プロパン塩酸塩等の水溶性タイプ、ベンゾイルパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、アゾイソブチロニトリル等の油溶性タイプ、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用したレドックス系などを使用することができる。この重合開始剤の使用量は、ラジカル重合性ビニルモノマーに対して0.1~10重量%使用すればよく、好ましくは0.5~5重量%使用するの

【0052】次に、本発明で用いるエマルジョンの製造方法について述べると、これは以下の2方法に大別される。第1の方法は、第1の工程でシラノール基を含有する単独では水不溶性のシリコーン樹脂溶液から有機溶剤を留去し、実質的に有効成分のみにし、第2の工程で有

機溶剤を除去したシリコーン樹脂を、ラジカル重合可能なビニルモノマー化合物に添加・溶解することによりその溶液とし、第3の工程で界面活性剤を使用して第2工程で調製したシリコーン樹脂含有ビニルモノマー溶液を乳化・重合するエマルジョンとする方法である。溶剤を留去する工程では、活性の高いシラノール基を温存するため、できるかぎり低温で除去するのがよい。従って、この方法は一度有機溶剤を分離するため、比較的シラノール基含有量の少ない安定性に優れるシリコーン樹脂に適している。必要に応じて、比較的高沸点のラジカル重合性ビニルモノマーを共存させた状態で有機溶剤を留去する、ラジカル重合性ビニルモノマーを溶剤の代わりとする、いわゆる溶剤置換法を採用してもよい。乳化重合する方式としては、一括して乳化した後重合する一括仕込法、ラジカル重合性ビニルモノマー含有溶液或いはその乳化液を連続追加しながら重合する単量体添加法など、従来公知の種々の方法が適用可能である。また、乳化液の一部を予め重合した後、残りの乳化液を追加しながら重合するシード重合法、更にはコアとシェルのモノマー組成を変えたコア/シェル重合法も適用できる。

【0053】第2の方法は、第1の工程で加水分解性シラン化合物を水中で加水分解し、更に縮合・重合させ、分子末端にシラノール基を含有するシリコーン樹脂とし、第2の工程で加水分解により副生したアルコール等の有機溶剤を留去し、シラノール基含有シリコーン樹脂成分と水のみとし、ここに第3の工程でラジカル重合可能なビニルモノマー化合物を添加し、水系に分散或いは不溶な状態で存在するシリコーン樹脂をビニルモノマー化合物中に溶解させ、シリコーン樹脂を含有するラジカル重合性ビニルモノマー溶液として水層から分離し、更に第4の工程で界面活性剤を使用して、第3工程で調製したシリコーン樹脂含有液を乳化・重合する方法である。この方法では、工程の途中でシリコーン樹脂単独で存在する状態がないため、反応活性に富むシラノール基の縮合を抑制することが可能である。従って、この方法はシラノール基を豊富に含有するが、水に不溶性シリコーン樹脂の場合に適している。また、この水中で加水分解・縮合させたシリコーン樹脂は、有機溶剤中で調製した同一組成のシリコーン樹脂と比較して、より高硬度で可撓性に富む被膜を与え、硬化性にも優れるため、好ましい方法である。

【0054】このような方法で合成したシリコーン樹脂エマルジョンは、実質的に有機溶剤を含まず、シリコーン樹脂含有量を30重量%以上、好ましくは50重量%以上にすることも可能であり、光触媒粒子を混合・分散しても極めて高い保存安定性を保つことができる。

【0055】次に光触媒粒子について説明する。光触媒粒子は、塗膜の表面に存在し、表面を疎水性にしている有機基を分解することのできる程度の、高い光触媒活性を有するものが使用される。これらの例としては酸化チ

タン、酸化セリウム、酸化亜鉛等があり、特に化学的に安定であり、安価であるアナターゼ型酸化チタンが最も好ましい。光触媒活性は、一般に粒子の平均粒径が小さいほど高く、粒径 0.1  $\mu\text{m}$  以下のものを使用するのがよい。ここでいう平均粒径とは、粒子の粉末を X 線回折した時の結晶の最大ピークの積分幅から Scherrer 式により求められる値である。

【0056】本発明のコーティング組成物には、膜の透明性等の観点から分散媒中にコロイド状に分散した光触媒粒子ゾルの使用が最も適する。この他、水、溶剤を含むペースト或いは粉体を使用することも可能である。コロイド状ゾルの分散媒としては水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール類、セロソルブ類等が使用できるが、特にコロイドの分散安定性、シリコーン樹脂エマルジョンとの混合安定性を考慮すると、水が最も好ましい。有機溶剤分散ゾルを使用する場合には、全コーティング組成物中の有機溶剤含有量が 5 重量%以下となる範囲で使用する事が可能である。5 重量%を超えて多量に含むと環境汚染、作業時の安全性、コーティング液の貯蔵安定性を満たすことができない。

【0057】また、粉体或いはペースト状の光触媒粒子を使用する場合、エマルジョンと混合した後、サンドミル、ペイントシェイカー等の装置を用いて高分散させることが好ましい。

【0058】光触媒粒子のエマルジョンへの添加量は任意に決定することができるが、好ましくは樹脂固形分 100 重量部に対し 10~400 重量部がよい。光触媒粒子の含有量が増加すれば、塗膜表面が親水化する速度が速くなり、防汚性にも特に優れるが、反面、耐クラック性が低下するため樹脂固形分 100 重量部に対し 50~200 重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。

【0059】本発明において上記 2 成分を必須成分とし、以下に述べる添加剤、希釈剤、硬化触媒は任意に含有してよい。

【0060】光触媒粒子は本来、光照射により生ずる強力な酸化力により脱臭力、抗菌力を発現するが、これらの機能性を更に高めるために銀、銅、白金、金、パラジウム、鉄、ニッケル、亜鉛より選ばれた 1 種以上の金属元素を含む物質を含有させることができる。

【0061】本組成物のコーティング液の安定性を向上させるために公知の界面活性剤、チタネート系カップリング剤、シランカップリング剤を添加することができる。

【0062】本組成物は種々の基材に塗布することができるが、膜形成性を向上させるためには膜形成剤、レベリング剤を添加してもよい。膜形成剤としては、コーティング液を増粘させて造膜性を向上させるための水溶性高分子が使用でき、その例としてはポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポ

リビニルアセトアミド、ポリビニルピロリドン等を添加することができる。また、レベリング剤としては公知なものが使用可能であるが、ポリエーテル変性シリコーンが適する。更に膜形成性を向上させるために、上述したように少量の有機溶剤（被膜形成助剤）の添加は許される。

【0063】硬化触媒としては、従来公知であるものを使用してもよい。例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、*n*-ヘキシルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、プロピオン酸カリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エタノールアミンのごとき塩基性化合物類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン類、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、スズアセチルアセトナート、ジブトキシスズオクチレートのごとき含金属化合物類、*p*-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、フタル酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸のごとき酸性化合物類などが挙げられる。その使用量は、コーティング組成物中の全固形分に対し 0.01~10 重量%、好ましくは 0.1~5 重量%が好ましい。

【0064】また、pH を調節するための緩衝剤となる酸・塩基性化合物の組み合わせ、例えば酢酸と酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムとクエン酸などを添加してもよい。その他、優れた被膜性能を付与する目的で顔料、染料、保存安定剤なども使用できる。

【0065】親水性表面の形成方法は、以下の工程からなるものである。即ち、本発明のコーティング組成物を希釈剤、種々の添加剤、硬化触媒を添加して混合し、コーティング液を調製する工程、コーティング液を基材に塗布する工程、塗布した膜を風乾又は加熱硬化することにより硬化被膜を形成させる工程、被膜に対して紫外線を含む光を照射し、膜表面の水に対する接触角を 60 度以下とする工程を順次行うことにより達成される。

【0066】ここで用いる基材の材質は、プラスチック成形体、セラミックス、ガラス、金属、木材、セルロース等、あるいはそれらの複合物等、特に限定されるものではない。基材への塗布方法としては、スプレーコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、刷毛塗り等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外の方法でもよい。塗膜の硬化方法は、通常行われている塗膜の硬化方法と同様に行

うことができる。即ち、空气中に放置して風乾させてもよいし、基材の耐熱温度以下であれば加熱温度、時間なども限定されるものではないが、温度は室温～250℃、時間は2分～6時間程度で十分である。

【0067】親水化に要する紫外線を含む光としては太陽光で十分であるが、波長が300～400nmの光を含んだものであれば光源、強度等は問わず、使用することができ、市販のブラックライトランプ、水銀ランプ、メタルハライドランプ等の紫外線照度の高いものから、蛍光灯、白熱電灯のような室内照明灯も使用可能である。親水化に要する光の照射量は、塗膜中の光触媒粒子の含有量、及び光源の波長分布によって異なるが、一般には0.001mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で励起すれば、数日で水に対する接触角は30度以下になるまで親水化することができる。地表に降り注ぐ太陽光に含まれる紫外線照度は約0.1～1mW/cm<sup>2</sup>であるから、太陽光にさらせばより短時間で表面を親水化することが可能である。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物は、塗料或いはコーティング剤の分野において最も要求度の高い脱溶剤化を実現し、しかも塗膜の耐候性、防汚性を兼ね備えたコーティング組成物である。即ち、バインダーに水分分散シリコーン樹脂含有エマルジョンを用い、光触媒粒子の光触媒反応を利用して塗膜にセルフクリーニング性を付与したものである。更に、光触媒粒子の分散安定性は、有機溶剤中よりも比誘電率が高い水中の方が優れており、光触媒粒子の凝集を防ぐため分散安定性にも優れる。しかも、本発明の水分分散エマルジョンは、有機溶剤を実質的に含まないものであり、従来公知のシリコーン樹脂含有エマルジョンに比べて、保存安定性が格段に優れており、光触媒粒子との共存に十分耐えられるものである。

#### 【0069】

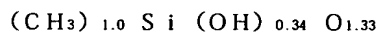
【実施例】以下、調製例及び実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において%は重量%、部は重量部を示す。

#### 【0070】〔調製例1～19〕 MMA-沈降法シリコーンエマルジョン シリコーン樹脂の合成

【調製例1】2Lのフラスコに水800gを仕込み、窒素雰囲気下、系内温度が10℃以下となる条件でメチルトリメトキシシラン408g(3.0mol)を投入し、よく混合した。ここに0.05N塩酸水溶液162g(9.0mol)を20分で滴下し、加水分解反応を行った。室温で4時間攪拌したところ、溶液が徐々に白濁してきた。その後40℃で2時間加熱熟成した後、50℃×50mmHgの条件で生成したメタノール、水及び沸点の低い低重合体の留去を行った。この液を一晩静

置したところ、白色の粘稠物質がフラスコ下部に沈降した。この物質を一部サンプリングし、GPCによる分子量を測定したところ、数平均分子量 $2.0 \times 10^3$ のシリコーン樹脂(S-1)であることが判明した。

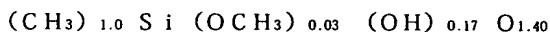
【0071】この白色粘稠物質を一部採取し、メチルイソブチルケトンに溶解させ、脱水処理を施した。この樹脂溶液をメチルグリニャールと反応させてシラノール基含有量を定量したところ、8.2重量%(対シリコーン樹脂)であった。また、この樹脂膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、メトキシ基は観測されず、得られたシリコーン樹脂は以下の平均組成式で表すことができると認められた。従って、このシリコーン樹脂から有機溶剤は全く副生しない。また、この組成式は<sup>29</sup>Si NMR分析の結果ともほぼ一致した。



【0072】上記のシリコーン樹脂が沈降した含水液にメタクリル酸メチル(MMA)300gを加え、沈降したシリコーン樹脂を再溶解し、シリコーン樹脂含有MMA溶液として水層から分離し、不揮発分(105℃/3時間)41.9%のMMA溶液(A-1)を511g得た。

【0073】〔調製例2〕2Lのフラスコに、メチルトリメトキシシラン408g(3.0mol)及びトルエン300gを仕込み、40℃で攪拌しながら2.0重量%の塩酸水溶液41g(水として2.23mol)を1時間かけて滴下混合し、加水分解させた。更に、40℃で1時間攪拌しながら熟成した。次いで、10重量%の硫酸ナトリウム水溶液100gを加えて10分間攪拌した後、静置して水層を分離除去するという水洗操作を3回繰り返した。得られたシリコーン樹脂溶液より、50℃×50mmHgの条件下でメタノール及びトルエンを減圧留去し、その後濾過してシリコーン樹脂のトルエン溶液を得た。

【0074】GPC測定の結果、このシリコーン樹脂の数平均分子量は $2.0 \times 10^3$ であった。また、シラノール基量を定量したところ、その含有量は4.2重量%(対シリコーン樹脂)であり、クラッキング法によりメトキシ基量を定量したところ、1.4重量%(対シリコーン樹脂)であった。以上から、得られたシリコーン樹脂(S-2)は以下の組成で表すことができる。

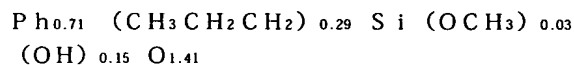


【0075】従って、このシリコーン樹脂から副生するメタノールは、たかだか1.4重量%(対シリコーン樹脂)である。

【0076】次に、このトルエン溶液を縮合反応が殆ど起こらない50℃×50mmHgの条件下でトルエンを減圧留去し、粉体化した。この粉体化したシリコーン樹脂(S-2)の揮発分(105℃×3時間)を測定したところ、0.3重量%であった。この粉体状のシリコーンにメタクリル酸メチル(MMA)を加えて溶解させ、

シリコン樹脂を70重量%含有するMMA溶液(A-2a)と、シリコン樹脂を40重量%含有するMMA溶液(A-2b)とを調製した。

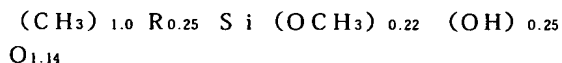
【0077】〔調製例3〕5Lのフラスコに水1,500g、トルエン900g、メタノール350gを仕込み、攪拌しながらフェニルトリクロシラン423g(2.0mol)、n-プロピルトリクロシラン142g(0.8mol)を1時間で滴下し、加水分解反応を行った。室温で2時間攪拌後、40℃で3時間加熱熟成した。次いで10%硫酸ナトリウム水溶液800gを加えて20分間攪拌した後、静置して水層を分離した。このような水洗工程を3回繰り返し行った。得られたシリコン樹脂のトルエン溶液を縮合反応が始起こらない60℃×10mmHgの条件でトルエン留去し、粉体化することにより、固形のシリコン樹脂(S-3)313gを得た。このシリコン樹脂の揮発分(105℃×3時間)を測定したところ、0.3重量%であった。平均組成式は、



と表記することができる(なお、Phはフェニル基を示す)。

【0078】この固形状シリコン樹脂にメタクリル酸メチル(MMA)135gを加えて溶解させ、シリコン樹脂を70重量%含有するMMA溶液(A-3)448gを調製した。

【0079】〔調製例4〕5Lのフラスコにメタノール500g、メチルトリメトキシシラン408g(3.0mol)、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン248g(1.0mol)を仕込み、10℃以下の冷却下、2.0%塩酸水溶液81g(4.5mol)を30分で滴下し、加水分解反応を行った。室温で2時間攪拌後、40℃で3時間加熱熟成した。得られたシリコン樹脂のメタノール溶液を、縮合反応が始起こらない50℃×50mmHgの条件でメタノール及び低沸点物質を完全に留去することにより、粘稠な淡黄色のシリコン樹脂液体(S-4)422gを得た。このシリコン樹脂の揮発分(105℃×3時間)を測定したところ、4.5重量%であった。平均組成式は、



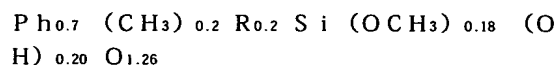
R:3-メタクリロキシプロピル基と表記することができる。

【0080】この液状シリコン樹脂にメタクリル酸メチル(MMA)173gを加えて溶解させることにより、シリコン樹脂を70重量%含有するMMA溶液(A-4)595gを調製した。

【0081】〔調製例5〕調製例4において、メチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランの代わりに、フェニルトリメトキシ

シラン554g(2.8mol)、ジメチルジメトキシシラン45g(0.4mol)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン189g(0.8mol)を使用して同様な加水分解、縮合反応を行い、下記組成式の液状シリコン樹脂(S-5)538g(揮発分3.8重量%)、及びMMA溶液(A-5)768gを得た。

(S-5)の平均組成式は



R:3-グリシドキシプロピル基

と表記することができる。

#### 【0082】エマルジョンの調製

〔調製例6〕窒素ガス導入口を備えた重合容器に、純水584部、pH緩衝剤として炭酸ソーダ0.38部、ホウ酸3.76部を仕込み、攪拌しながら60℃に昇温した後、窒素置換した。これにロンガリットL4部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%水溶液0.10部、硫酸第1鉄の1%水溶液0.03部を添加すると同時に、シリコン樹脂含有MMA溶液(A-1)448部、アクリル酸ブチル112部、t-ブチルヒドロパーオキシド(純分69%)1.68部、反応性界面活性剤アクアロンRN-20(第一工業製薬(株)製/商品名)11.2部、アクアロンHS-10(第一工業製薬(株)製/商品名)5.6部からなる混合液を、重合容器内の温度を60℃に保持しながら2時間かけて均一に添加し、更に60℃にて2時間反応させて重合を完了させた。得られたエマルジョン(E-1)の固形分濃度は50.6%であった。

【0083】〔調製例7~10〕調製例6において、シリコン樹脂含有MMA溶液(A-2~A-5)を用いる他は、すべて同様な方法で合成することにより、固形分濃度が48~52%のエマルジョン(E-2~E-5)を得た。

【0084】〔調製例11,12〕(MMAを含有しないエマルジョン)

シリコン樹脂(S-4, S-5)100g、ノニオン性乳化剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノオレート3.0gを混合した液をホモジナイザーを用いて高速攪拌しながら、純水143gを徐々に添加、混合して乳化を行った。そのまま高速攪拌を続け、乳白色の水分散シリコン樹脂エマルジョン(E-6, E-7)(固形分濃度40%)を製造した。

【0085】〔調製例13〕(アクリルエマルジョンにシラン添加、共重合)

窒素ガス導入口を備えた重合容器に、水400g、MMA70g、アクリル酸ブチル25g、スルフォコハク酸ジエステルアンモニウム塩4gを添加し、高速攪拌し乳化した。この液を80℃に加熱した後、過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、2時間攪拌することにより、アクリル重合体エマルジョンを得た。これに水300g、

MMA 200 g、アクリル酸ブチル 120 g、スルフォコハク酸ジエステルアンモニウム塩 4 g、過硫酸アンモニウム 1 g の混合液、及び 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 8 g、メチルトリメトキシシラン 41 g、ジメチルジメトキシシラン 33 g からなる混合液とを 3 時間かけて反応容器に別々に滴下した。90℃で 5 時間反応させることによって、固形分濃度 40.5% のシリコーン樹脂エマルジョン (E-8) を得た。

【0086】〔調製例 14〕調製例 13 において、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランの代わりに、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 9 g、フェニルトリメトキシシラン 90 g を用いる他は、すべて同様な方法で合成することにより、固形分濃度 41.8% のエマルジョン (E-9) を得た。

【0087】〔調製例 15〕 (シラン加水分解後、アクリル乳化共重合)

反応容器にイオン交換水 200 g を仕込み、1.0% 塩酸水 20 g を添加して弱酸性水溶液とした。そこにメチルトリエトキシシラン 20 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 6 g を添加し、温度 30℃ に保ちながら加水分解反応を行った。約 1 時間後、シラノール基を豊富に含有する透明シリコーン樹脂水溶液を得た。これにイオン交換水 50 g、ハイテノール N-08 (第一工業製薬 (株) 製界面活性剤) 0.6 g を加え、よく溶解させることにより、シリコーン樹脂の水系エマルジョンを得た。これとは別に過硫酸カリウム 0.1 g、MMA 12 g、アクリル酸ブチル 15 g、水 10 g、ハイテノール N-08 0.03 g を予め乳化させておいた混合液を調製し、この反応系を窒素雰囲気下、70~80℃ に保ちながら 1 時間かけて滴下することにより、乳化重合を行った。滴下後、3 時間、70~80℃ で攪拌を続けることにより、固形分濃度 12.0% のシリコーン樹脂含有エマルジョン (E-10) を得た。

【0088】〔調製例 16〕調製例 15 において、メチルトリエトキシシランを 25 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 10 g を用いる他は、すべて同様な方法で合成することにより、固形分濃度 14.1% のエマルジョン (E-11) を得た。

【0089】〔調製例 17〕 (乳化重合で合成したエマルジョンにシラン添加)

乳化重合によって得られたメタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体のエマルジョン 200 g (固形分 50%) を攪拌機を備えた容器に入れ、系の pH が 6.0~7.0 となるように緩衝液で調節した。この液を 25℃ に保ちながらメチルトリエトキシシラン 20 g を 20 分かけて滴下し、高速攪拌することによりエマルジョンによく吸収させ、固形分濃度 48.1% のシラン含有エマルジョン (E-12) を得た。

【0090】〔調製例 18〕調製例 17 において、メチルトリエトキシシラン 20 g の代わりにメチルトリエトキシシラン 10 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10 g を用いる他は、すべて同様な方法で合成することにより、固形分濃度 49.9% のエマルジョン (E-13) を得た。

【0091】〔調製例 19〕調製例 17 において、メチルトリエトキシシラン 20 g の代わりにメチルトリメトキシシランオリゴマー (平均 3 量体) 20 g を用いる他は、すべて同様な方法で合成することにより、固形分濃度 51.2% のエマルジョン (E-14) を得た。

#### 【0092】コーティング組成物の調製

〔実施例 1~20〕調製例で合成したエマルジョン (E-1~E-14) と光触媒活性を有するアナターゼ型酸化チタンゾル (水分散, 固形分含有量 15%, 平均粒径 0.01 μm)、コロイダルシリカ (水分散, 固形分含有量 15%)、イオン交換水、硬化触媒として過塩素酸アルミニウム、あるいは酢酸ナトリウムを表 1, 3 の比率で配合し、コーティング液を調製した。これらを以下の条件で塗布、硬化することにより得られる塗膜について、以下の試験を行った。

【0093】〔比較例 1~6〕表 2 の比率で配合し、光触媒酸化チタンゾルを含有しないコーティング液を調製した。これらより得られる塗膜について、実施例と同様の試験を行った。

#### 【0094】(1) 塗膜の塗工方法

基材: アルミ板

塗工方法: パーコート No. 14 で塗布し、風乾 30 分後、150℃/20 分硬化させることにより、膜厚 0.5~5 μm 程度の塗膜を形成した。

#### (2) 屋外曝露方法

塗膜サンプルを信越化学工業 (株) シリコーン電子材料技術研究所 (群馬県碓氷郡松井田町) の敷地内に設置した曝露台 (45 度傾斜) に取り付け、2 ヶ月にわたり屋外曝露することにより、太陽光の照射にさらした。

#### (3) 塗膜の評価方法

表面接触角: 接触角測定器 (協和界面化学社製, 形式 CA-X150) を用い、試料表面に 5 μl の純水を滴下し、滴下 30 秒後に測定した。

汚れ付着性、耐クラック性: 屋外曝露前後での塗膜の汚れ付着性、耐クラック性を目視で評価した。

#### (4) コーティング組成物の保存安定性

コーティング組成物を 30℃, 1 ヶ月保存後、液の外観 (沈殿物の有無, 粘度変化)、及び塗膜の状態 (外観, 親水化能) を調製直後のものと比較した。

#### (5) コーティング組成物中の有機溶剤含有量

コーティング組成物中の有機溶剤含有量を、ガスクロマトグラフィーを用いた内部標準法にて定量した。

【0095】これらの試験結果を表 1~3 に示した。光触媒の酸化チタンゾルを含有したコーティングは、屋外



曝露によって表面の接触角が著しく低下し、セルフクリーニング効果を発揮することにより、優れた防汚性を発現することを確認した。

【0096】コーティング液の保存安定性は、調製例1～9の製法で調製したものが最も安定であった。それ以外の方法で調製したものは、組成物中の有機溶剤含有量

も比較的多く、調製直後の塗膜の防汚性は優れていたが、保存後、液に沈殿物が発生したり、塗膜の外観が低下したりするなど、保存安定性に差が生じる結果となった。

【0097】

【表1】

成分 (部)	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
エマルジョンE-1	100						100				
エマルジョンE-2a		100						100			
エマルジョンE-2b			100								
エマルジョンE-3				100					100		
エマルジョンE-4					100					100	
エマルジョンE-5						100					100
酸化チタンゾル	350	267	133	400	200	167	87	450	267	333	133
シリカゾル	17	67	33	33	80	33	17				
過塩素酸アルミニウム	1	1	1	1	1	1					
酢酸ナトリウム							1	1	1	1	1
イオン交換水	1633	1565	670	1766	539	699	441	624	382	2899	3699
接触角 (照射前)	76	82	78	71	86	68	89	82	86	76	89
接触角 (2週間後)	6	10	48	2	12	41	61	7	12	4	64
接触角 (2ヶ月後)	2	5	24	1	4	18	42	4	5	1	51
汚れ付着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐クラック性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
有機溶剤含有量 (重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1

【0098】

【表2】

成分(部)	比較例					
	1	2	3	4	5	6
エマルジョンE-1	100					
エマルジョンE-2a		100				
エマルジョンE-2b			100			
エマルジョンE-3				100		
エマルジョンE-4					100	
エマルジョンE-5						100
酸化チタンゾル						
シリカゾル	367	334	167	433	280	200
過塩素酸アルミニウム	1	1	1	1	1	1
酢酸ナトリウム						
イオン交換水	1633	1565	670	1766	539	699
接触角(照射前)	80	92	74	76	82	91
接触角(2週間後)	77	86	70	70	80	88
接触角(2ヶ月後)	74	86	68	66	74	85
汚れ付着性	×	×	×	×	×	×
耐クラック性	△	×	×	△	×	△
保存安定性	○	◎	◎	◎	○	○
有機溶剤含有量 (重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1

【0099】

【表3】

10

20

30

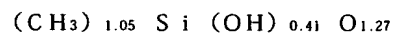
40

50

成分（部）	実施例									
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
エマルジョンE-6	125									
エマルジョンE-7		125								
エマルジョンE-8			100							
エマルジョンE-9				100						
エマルジョンE-10					100					
エマルジョンE-11						100				
エマルジョンE-12							100			
エマルジョンE-13								100		
エマルジョンE-14									100	
酸化チタンゾル	400	167	260	143	54	50	133	200	267	
シリカゾル	33		65	36	14		33	33	53	
過塩素酸アルミニウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
酢酸ナトリウム										
イオン交換水	400	646	1329	420	51	105	1234	730	2847	
接触角（照射前）	80	89	78	80	88	66	69	72	67	
接触角（2週間後）	12	22	48	61	24	53	51	20	15	
接触角（2ヶ月後）	13	20	40	58	20	22	48	18	10	
汚れ付着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
耐クラック性	○	○	◎	○	◎	◎	○	○	○	
保存安定性	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	
有機溶剤含有量 （重量％）	0.7	0.4	0.2	0.3	2.5	2.4	0.3	0.5	0.0	

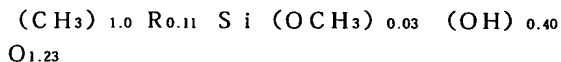
【0100】〔調製例20〕2Lのフラスコにイオン交換水850g、1N塩酸8.1gを仕込み、系内温度を30℃以下となるよう水冷しながら攪拌しているところに、メチルトリメトキシシラン816g(6.0mol)、ジメチルジメトキシシラン38g(0.32mol)を2時間かけて滴下し、加水分解反応を行った。その後30℃で6時間反応熟成させた後、60℃×30mmHgの条件で生成したメタノール及び水を計580g留去した。この段階で溶液は白濁しており、静置するとシリコン樹脂がフラスコ底部に沈降した。これにメタクリル酸メチル(MMA)213g、アクリル酸ブチル(BA)213gを加え、沈降したシリコン樹脂を再溶解し、シリコン樹脂含有MMA/BA溶液902gとした。静置後、水層と分離し、これに2-ブトキシエチルアセテート18gを添加することにより、シリコン樹脂(S-6)のMMA/BA溶液(固形分濃度4

7.1%) (A-6)を得た。(S-6)の平均組成式は以下のように表記することができる。



【0101】〔調製例21〕2Lのフラスコにイオン交換水700g、1N酢酸20gを仕込み、系内温度を30℃以下となるよう水冷しながら攪拌しているところに、メチルトリメトキシシラン544g(4.0mol)、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン110g(0.5mol)を1.5時間かけて滴下し、加水分解反応を行った。その後30℃で5時間反応熟成させた後、60℃×30mmHgの条件で生成したメタノール及び水を計392g留去した。この段階で溶液は白濁しており、静置するとシリコン樹脂がフラスコ底部に沈降した。これにメタクリル酸メチル213g、アクリル酸ブチル142gを加え、沈降したシリコン樹脂を再溶解し、シリコン樹脂含有MMA/BA

溶液 720 g とした。静置後、水層と分離し、これに 2-ブトキシエチルアセタート 72 g を添加することにより、シリコーン樹脂 (S-7) の MMA/BA 溶液 (固形分濃度 43.1%) (A-7) を得た。(S-7) の平均組成式は以下のように表記することができる。



R: 3-グリシドキシプロピル基

【0102】〔調製例 22〕攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた重合容器に、イオン交換水を 300 部、pH 緩衝剤として炭酸ソーダを 0.47 部、ホウ酸を 4.7 部仕込み、攪拌しながら 60℃ に昇温後、窒素置換した。これにロンガリット 1.75 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの 1% 水溶液 0.12 部、硫酸第 1 鉄の 1% 水溶液 0.04 部を添加すると同時に、シリコーン樹脂含有 MMA/BA 溶液 (A-6) 600 部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 15 部、t-ブチルヒドロパーオキシド (純分 69%) 2.1 部の均一混合液をイオン交換水 400 部、ラウリル硫酸ナトリウム 7.0 部、ノイゲン EA-170 (第一工業製薬 (株) 製/商品名) 14.0 部の水溶液中に添加し、ホモキサーで乳化した混合物の乳化液 1345 部のうち 269 部を添加してシ

ード重合を行い、引き続き重合容器内の温度を 60℃ に保持しながら残りの乳化液を 3.5 時間かけて均一に添加し、更に 60℃ にて 2 時間反応させて重合を完了させた。得られたエマルジョン (E-15) の固形分濃度は 44.8%、pH は 7.2 であった。

【0103】〔調製例 23〕調製例 22 において、シリコーン樹脂含有 MMA/BA 溶液 (A-7) を用いるのはすべて同様な方法で操作することにより、固形分濃度が 42.6% のエマルジョン (E-16) を得た。

【0104】〔実施例 21~34〕上記調製例で合成したエマルジョン (E-1~5, E-15, E-16) と光触媒活性を有する酸化チタン分散液 (固形分含有量 15%、平均粒径 0.04 μm)、コロイダルシリカ (水分散、固形分含有量 15%)、イオン交換水、硬化触媒としてアルミニウムキレートあるいは酢酸ナトリウム、被膜形成助剤として 1-エトキシー-2-メチルエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタートを表 4 の比率で配合し、コーティング液を調製した。これらを実施例 1~20 と同様の条件で塗布、硬化させることにより得られる塗膜について、実施例 1~20 と同様の試験を行った。結果を表 4 に示す。

【0105】

【表 4】

成分 (部)	実施例													
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
エマルジョン E-1	100									100				
エマルジョン E-2a		100									100			
エマルジョン E-2b			100											
エマルジョン E-3				100								100		
エマルジョン E-4					100								100	
エマルジョン E-5						100								100
エマルジョン E-15							105							
エマルジョン E-16								105	110					
酸化チタンゾル	400	350	267	200	167	67	333	267	333	350	267	200	133	400
シリカゾル	67	33	67	33	17	17	33	67						
アルミニウム キレート	1		1	1			1	1		1		1		
酢酸ナトリウム		1			1	1			1		1		1	1
1-エトキシ-2- メチルエチルアセ タート	10		100		50					10	10			
2-ブトキシエチル アセタート		10		100		50	45		40			30	5	5
イオン交換水	422	506	467	566	665	765	483	560	516	539	622	669	761	494
接触角 (照射前)	78	80	83	79	72	71	74	75	75	79	81	82	73	74
接触角 (2週間後)	5	6	10	15	33	48	3	6	8	8	7	20	38	20
接触角 (2ヶ月後)	1	0	1	5	15	20	3	4	2	3	2	8	18	0
汚れ付着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐クラック性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
有機溶剤含有量 (重量%)	1.3	0.9	10.2	10.5	5.5	5.4	5.4	0.7	5.1	1.1	1.1	2.8	0.4	0.7